

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2004/004667

31. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

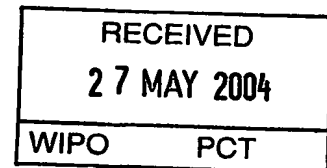
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 9月26日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-335594

[ST. 10/C]: [JP2003-335594]

出 願 人  
Applicant(s): 日本製紙株式会社

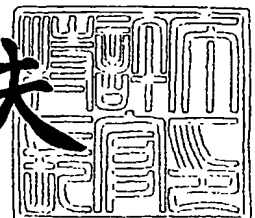


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P150100  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 B41M 5/26  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 商品研究所内  
    【氏名】 伊達 隆  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 商品研究所内  
    【氏名】 木村 義英  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000183484  
    【氏名又は名称】 日本製紙株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100089406  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 田中 宏  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100096563  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 樋口 榮四郎  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100110168  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 宮本 晴視  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 024040  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

支持体上に、無色または淡色の塩基性ロイコ染料および顕色剤を主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、感熱記録層に単量体成分として少なくともアクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキルおよびビニルシランを共重合して得られるアクリル系ポリマーとコロイダルシリカとを含有し、さらに該コロイダルシリカが鎖状構造を有することを特徴とする感熱記録体。

**【請求項 2】**

前記鎖状構造を有するコロイダルシリカが、平均粒子径 10～50 nm の球状コロイダルシリカ粒子とこの球状コロイダルシリカ粒子を接合する金属酸化物含有シリカからなり、動的光散乱法による測定粒子径 (D1 nm) と球状コロイダルシリカ粒子の平均粒子径 (窒素吸着法による測定粒子径 (D2 nm)) の比  $D1/D2$  が 3 以上であって、この D1 は 50～500 nm であり、球状コロイダルシリカ粒子が一平面内のみにつながった数珠状コロイダルシリカ粒子である請求項 1 記載の感熱記録体。

**【請求項 3】**

前記アクリル系ポリマーが、単量体成分としてさらにアクリルニトリルを含む請求項 1 または 2 記載の感熱記録体。

**【請求項 4】**

前記アクリル系ポリマーが、単量体成分としてさらにスチレンを含む請求項 1、2 または 3 記載の感熱記録体。

【書類名】明細書

【発明の名称】感熱記録体

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐水性が付与された感熱記録体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に、無色または淡色の塩基性ロイコ染料と顕色剤との熱による発色反応を利用して記録画像を得る感熱記録体は、発色が非常に鮮明であることや、記録時に騒音がなく装置も比較的安価でコンパクト、メンテナンス容易であるなどの利点から、ファクシミリやコンピュータ分野、各種計測器等に広く実用化されている。さらに最近では、ラベル、チケットの他、屋外計測用のハンディターミナルや配送伝票など、各種プリンター、プロッターの出力媒体として用途も急速に拡大しつつある。これらの用途の場合、屋外で使用されることが多く、雨などの水分や湿気、日光、真夏の車内の高温状態など、従来に比べて過酷な環境下での使用に耐える品質性能が必要となる。

【0003】

耐水性の改善に関しては、例えば特許文献1には、ポリビニルアルコール等の接着剤にイソシアナート系化合物を添加することが記載されているがまだ不十分である。一方、酢酸ビニルエマルジョン、アクリルエマルジョンやSBRラテックスのような疎水性樹脂エマルジョンを感熱記録層の接着剤として使用することによって、耐水性を向上させることも知られているが、記録時にヘッドカス付着やスティッキングが発生することがあり、使用に際して問題がある。また、特許文献2では接着剤としてコロイダルシリカとアクリル系ポリマーとの複合体を用いること、特許文献3では、自己架橋性アクリルエマルジョンとコロイダルシリカを用いることが提案されているが、屋外での使用に足る耐水性には及ばず、ヘッドカス付着も十分に抑えられずとは言い難い。

【特許文献1】特開昭55-159993号公報

【特許文献2】特開平9-207435号公報

【特許文献3】特開平7-266711号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、耐水性に優れるとともに、印刷適性が良好で、印字の際のカス付着が少ない感熱記録体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明では、支持体上に、無色または淡色の塩基性ロイコ染料および顕色剤を主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、感熱記録層に単量体成分として少なくともアクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキルおよびビニルシランを共重合して得られるアクリル系ポリマーとコロイダルシリカとを含有し、さらに該コロイダルシリカが鎖状構造を有することを特徴とする感熱記録体とすることにより、課題を解決するものである。

【発明の効果】

【0006】

本発明の感熱記録体は、感熱記録層の強度が向上し、耐水性および印刷適性が良好なものである。また、ヘッドカス付着の発生がなく印字走行性に優れるため、極めて実用的価値が高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明の感熱記録体を得るには、例えば、塩基性ロイコ染料および顕色剤をそれぞれバインダーとともに分散した分散液と、アクリル系ポリマー、コロイダルシリカ、填料等そ

の他必要な添加剤を加えて混合し、感熱記録層塗液を調製し基材上に塗布乾燥して感熱記録層を形成することにより製造することができる。

本発明において、アクリル系ポリマーとコロイダルシリカとは、混合して感熱記録層中に含有されることが好ましい。コロイダルシリカをアクリル樹脂成分中に導入した複合粒子タイプも知られているが、このような複合粒子よりも、混合した場合の方が耐水性に優れる。この理由は明らかではないが、アクリル系ポリマーとコロイダルシリカとの結合状態によるものと考えられる。複合粒子タイプでは、アクリル系ポリマー粒子の周囲にコロイダルシリカが重合結合によって強く結合しており、感熱記録層の接着剤（バインダー）として使用しても、コロイダルシリカの存在によってアクリル粒子同士が融着あるいは接近しにくくなり、成膜性が阻害されることが考えられる。一方、混合の場合は、コロイダルシリカは吸着のような状態でアクリル系ポリマー粒子に弱く結合し、アクリル系ポリマー粒子同士による成膜を妨げることがないため強固な膜が形成され、ひいては耐水性が向上すると考えられる。

#### 【0008】

さらに、本発明では、鎖状構造を有するコロイダルシリカを用いることにより高い耐水性を有し、かつ印字時のヘッドへのカス付着のない優れた感熱記録体を得ることを見出しなされたものである。本発明に使用する鎖状コロイダルシリカとは、一次粒子である球状コロイダルシリカがある特定の個数、直列にあるいは一部分岐してつながったものである。本発明において優れた効果が得られる理由は明らかではないが、アクリル系ポリマーは耐熱性が低く、印字時の熱によって容易に溶融しカス付着の原因になると考えられる。これに対し、上記コロイダルシリカの耐熱性を持ったバインダー性能に加えて、アクリル系ポリマー粒子にコロイダルシリカが吸着する際、三次元的な鎖状構造を有するためアクリル系ポリマー粒子上に空隙層が形成され、その断熱効果によりアクリル系ポリマー粒子が溶融し難くなるためと考えられる。

一方、アクリル系ポリマー粒子が溶融しても、鎖状コロイダルシリカを用いることにより生じた空隙部位に吸収されることが考えられ、両者の効果によりヘッドカスの発生を著しく抑制しているものと推測される。さらに、これらの鎖状コロイダルシリカはインクの吸収性が非常に高い。そのことから類推すれば、染料前駆体と顕色剤からなる発色体の吸着力が非常に高く、そのためヘッドへのカス付着を防いでいると考えられる。感熱記録紙における鎖状コロイダルシリカのこの作用効果は、本発明で初めて明らかになったものである。

また、感熱記録層の空隙率を高めたことにより擬似的な空気層が水の浸透を妨げ、かつ適度に鎖状構造が絡み合い水に溶解し難くなることにより、より高い耐水性をも付与させられたものと考えられる。

#### 【0009】

本発明で用いられる鎖状コロイダルシリカは、国際公開WO00/15552号に開示されたものが好ましい。すなわち、平均粒子径10～80nmの球状コロイダルシリカ粒子とこの球状コロイダルシリカ粒子を接合する金属酸化物含有シリカからなり、動的光散乱法による測定粒子径(D1nm)と球状コロイダルシリカ粒子の平均粒子径(窒素吸着法(BET法)による測定粒子径D2nm)の比D1/D2が3以上であって、このD1は50～500nmであり、球状コロイダルシリカ粒子が一平面内のみにつながった鎖状コロイダルシリカ粒子が液状媒体中に分散されてなるSiO<sub>2</sub>濃度1～50重量%の安定なシリカゾルを形成しているものを使用することが好ましい。

#### 【0010】

この鎖状コロイダルシリカゾルは、以下の(a)、(b)、(c)及び(d)の各工程を経ることにより得られる。

(a)工程に用いられる活性珪酸のコロイド水溶液は、珪酸及び粒子径3nm未満の珪酸の重合体粒子が共存する液であり、公知の方法により容易に得られる。好ましい活性珪酸のコロイド水溶液は、水溶性珪酸塩、例えばSiO<sub>2</sub>/M<sub>2</sub>O(但し、Mはアルカリ金属原子を表し、Oは酸素原子を表す。)モル比が2～4程度の水ガラスの希釈水溶液を陽

イオン交換処理することにより得られ、通常0.5～5重量%を含有し、pH6以下、好ましくは2～6であるものが用いられる。そしてこのpHは、上記水ガラス水溶液を陽イオン交換処理する際、その中の陽イオンの一部を残存させることによって、あるいはその中の陽イオンの全部又は一部を除いた後、得られた活性珪酸のコロイド水溶液に少量のアルカリ金属水酸化物、水溶性有機塩基などを加えることによって容易に調節することが出来る。この活性珪酸のコロイド水溶液は不安定であって、ゲル化し易い性質を有するので調製直後のものが好ましい。目的とするシリカゾルが得られる限り、この活性珪酸のコロイド水溶液は、他の成分を含有していてもよく、そして微量の陽イオン、陰イオンを含有していてもよい。

#### 【0011】

(a) 工程に用いられる平均粒子径3～8 nmの酸性シリカゾルの粒子径は窒素吸着法で測定するのが困難であり、一般的にシアーズ法が採用されている。

窒素吸着法ではシリカゾルを乾燥して、その粉末の比表面積を窒素吸着法により測定するものであるが、平均粒子径が小さい場合には乾燥時にコロイダルシリカ粒子同志の結合が起こり、比表面積が低下することから真の値を測定することが困難となる。シアーズ法は、アナリティカル ケミストリー (Analytical Chemistry) 第28巻12号(1956年)第1981頁記載のシアーズ滴定法で、液の状態で測定されるので、真の値を測定することが出来る。

この平均粒子径3～8 nm、SiO<sub>2</sub>濃度0.5～10重量%、pH2～6である酸性シリカゾルは、従来から知られている任意の方法、例えば、米国特許第B268071号、同第2900348号、特公平4-55127号等の明細書に記載の方法で造られたものでよく、動的光散乱法による測定粒子径(D1)とシアーズ法粒子径により測定された粒子径(D3)との比D1/D3の値が5未満のものであれば、そのコロイダルシリカ粒子の形状は球状でも非球状でもよい。けれども均質な鎖状シリカゾルを得るためには動的光散乱法による測定粒子径の小さい球状のシリカゾルを用いるのが好ましい。この酸性シリカゾルはアルカリ性シリカゾルを陽イオン交換処理することにより得られ、pHはアルカリ性シリカゾルを陽イオン交換処理する際、その中の陽イオンの一部を残存させることによって、あるいはその中の陽イオンの全部又は一部を除いた後、得られた酸性シリカゾルに少量のアルカリ金属水酸化物、水溶性有機塩基などを加えることによって容易に調節することが出来る。この酸性シリカゾルは市販品を使用することが出来る。

#### 【0012】

(a) 工程においてpHが2～6である活性珪酸のコロイド水溶液又は平均粒子径が3～8 nmの酸性シリカゾルに水溶性のII価又はIII価の金属の塩が単独又は混合物として、好ましくはその水溶液として加えられる。この添加されるII価又はIII価の金属の塩の量は、金属酸化物(II価の金属の塩の場合はMOとし、III価の金属の塩の場合はM<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とする。但し、MはII価又はIII価の金属原子を表し、Oは酸素原子を表す。)として、上記活性珪酸のコロイド水溶液中又は酸性シリカゾル中のSiO<sub>2</sub>に対し1～10重量%となる量である。また、この添加は攪拌下に行うのがよく、混合温度及び時間には制限が無く、2～50℃で5分～1時間程度でよい。加えられるII価又はIII価の金属の塩としては、Ca、Mg、Sr、Ba、Zn、Sn、Pb、Ni、Co、Fe、Al、In、Y、Tiなどの塩化物、硝酸塩、硫酸塩、スルファミン酸塩、ギ酸塩、酢酸塩などの無機酸塩及び有機酸塩が挙げられる。

#### 【0013】

(b) 工程では、上記(a)工程により得られた混合液(a)に平均粒子径10～80 nm、pH2～6の酸性球状シリカゾルが加えられる。この平均粒子径(窒素吸着法により測定される粒子径D2 nm)が10～80 nm、pH2～6の酸性球状シリカゾルは水ガラスやアルキルシリケートを原料として従来から知られている任意の方法で造られたものでよく、工業材料として市販されているものを使うことが出来る。市販されているシリカゾルがアルカリ性の場合には、このアルカリ性ゾルを陽イオン交換処理をすることにより容易に酸性シリカゾルを得ることが出来る。このシリカゾルはSiO<sub>2</sub>濃度10～50

重量%のものをを用いることが出来る。このシリカゾルは通常動的光散乱法による測定粒子径  $D1$  と  $D2$  の比  $D1/D2$  値が 2 未満であり、出来るだけこの値の小さいものをを用いるのが好ましい。このシリカゾルの添加は、(a) 工程の終了後なるべく早く、そして、攪拌下に行うのが好ましい。また、この混合の温度及び時間には特に制限はなく、2～50℃で5分～1時間程度でよい。

#### 【0014】

(b) 工程において添加される平均粒子径 10～80 nm の酸性球状シリカゾルの量は、酸性球状シリカゾルに由来するシリカ含量 (A) と (a) 工程により得られた混合液 (a) に由来するシリカ含量 (B) の比  $A/B$  (重量比) が 5～100、かつ (b) 工程により得られる混合液 (b) 中の全シリカ含量 (A+B) が  $SiO_2$  濃度として 5～40 重量%となる量である。

#### 【0015】

(c) 工程では、上記 (b) 工程により得られた混合液 (b) にアルカリ金属水酸化物、水溶性有機塩基又は水溶性珪酸塩が加えられる。この添加は、(b) 工程の終了後なるべく早く、そして、攪拌下に行うのが好ましい。また、この混合の温度及び時間には特に制限がなく、2～50℃で5分～1時間程度でよい。加えられるアルカリ金属水酸化物、水溶性有機塩基又は水溶性珪酸塩は (b) 工程により得られた液と均一に混合されるのが好ましく、直接又は水溶液として添加される。アルカリ金属水酸化物としては、例えばナトリウム、カリウム、リチウム等の水酸化物が挙げられる。水溶性有機塩基としてはテトラエタノールアンモニウム水酸化物、モノメチルトリエタノールアンモニウム水酸化物、テトラメチルアンモニウム水酸化物などの第4級アンモニウム水酸化物類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ピペラジン、モルホリンなどのアミン類などが挙げられる。また、水溶性珪酸塩としては珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、前記の第4級アンモニウム水酸化物の塩基成分からなる第4級アンモニウムシリケートなどが例示される。これらアルカリ金属水酸化物、水溶性有機塩基、水溶性珪酸塩等は混合して用いてもよい。

#### 【0016】

(c) 工程において上記アルカリ金属水酸化物、有機塩基又は水溶性珪酸塩の添加量は (c) 工程により得られる混合液 (c) の pH が 7～11 となる量である。このアルカリ金属水酸化物のアルカリ金属原子又は有機塩基の分子を M で表せば加えられるアルカリ金属水酸化物、有機塩基又は水溶性珪酸塩の量は、(c) 工程により得られる混合液 (c) 中のシリカ含量に対して (c) 工程により得られる液中のアルカリ金属又は有機塩基の量が  $SiO_2/M_2O$  モル比で 50～800 となる量である。

#### 【0017】

(d) 工程では、上記 (c) 工程により得られた混合液 (c) が加熱される。この加熱は 100～200℃で行われ、加熱時間は 0.5～50 時間程度必要である。また、この加熱は、上記液の攪拌下に行うのが好ましく、そしてなるべく水の蒸発の起こらない条件下に行うのが好ましい。

混合液 (c) を加熱する際、攪拌での単位体積当たりの所要動力は 0.01～5 kW/m<sup>3</sup> が必要である。特に単位体積当たりの所要動力を 0.01～0.10 kW/m<sup>3</sup> とすると、シリカゾル中のウェットシリカゲルの生成を抑制することが出来て好ましい。

この加熱によって球状コロイダルシリカ粒子 (粒子径  $D2$ ) とその球状コロイダルシリカ粒子を接合するシリカが脱水縮合反応により結合し、一平面のみでつながり、動的光散乱法により測定される粒子径 ( $D1$ ) が 50～500 nm で  $D1/D2$  値が 3 以上の鎖状コロイダルシリカ粒子が生成する。

#### 【0018】

従って得られた液はシリカゾルであるが、 $SiO_2$  濃度は通常 5～40 重量%であり、濃度の低い場合には更に濃縮することが出来る。この際、濃縮シリカゾル中に存在しているシリカゾルの安定化の妨げになる量又はそれ以上の陰イオンを (d) 工程により得られたシリカゾルから除くことが好ましい。この除去には限外濾過膜や逆浸透膜のような微

細多孔性膜を用いる方法やイオン交換樹脂を用いる方法がある。(d)工程により得られたシリカゾル又はこの濃縮後のシリカゾルは、適宜アルカリ添加によるpH調整を行ってもよい。

上記(d)工程により得られたシリカゾル又はこれから適当量の陰イオンや陰イオンと水が除かれたシリカゾルは、SiO<sub>2</sub>濃度10～50重量%であり、室温で数mPa・s～1000mPa・s程度の粘度を有し、そしてpH8～11を示す。本発明ではpH6以上であることが望ましい。このシリカゾル中には陰イオンが100～2000ppm含まれているが、極めて安定である。またこのシリカゾルはSiO<sub>2</sub>/M<sub>2</sub>O(但し、Mはアルカリ金属原子又は有機塩基を表し、Oは酸素原子を表す。)モル比50～800となる量のアルカリ金属イオン、有機塩基が含まれ、更にII価又はIII価の金属が金属酸化物に換算してSiO<sub>2</sub>に対して100～10000ppm程度含まれる。

#### 【0019】

そしてこのシリカゾルのコロイダルシリカ粒子は、上記(d)工程によって既に形成された形状と大きさを保ち、上記シリカゾル中に存在するII価又はIII価の金属酸化物を含有している。これら化学分析は通常の方法により容易に行うことが出来る。このコロイダルシリカ粒子の動的光散乱法粒子径は、市販の装置によって容易に測定され、50～500nmである。

本発明において、感熱記録層に含まれるコロイダルシリカとしては、前記の鎖状コロイダルシリカを主として用いるが、印刷適性向上などのため、本発明の所望の効果を阻害しない範囲で球状コロイダルシリカを併用することもできる。

#### 【0020】

次いで、本発明で用いられるアクリル系ポリマーとは、少なくともアクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキルおよびビニルシランを共重合して得られるものであり、必要に応じてこの共重合体を含有する水性エマルジョンとして使用することができる。

アクリル系ポリマーを構成する成分である単量体のうち、アクリル酸アルキルとは、アルキル基の炭素数が1～10のものであり、具体的には、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル等が挙げられる。中でもアクリル酸ブチルが好ましい。

メタクリル酸アルキルとは、アルキル基の炭素数が1～10のものであり、具体的には、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル等が挙げられる。中でもメタクリル酸メチルが好ましい。

#### 【0021】

ビニルシランとしては、具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリス(メトキシエトキシ)シラン等が挙げられる。中でもビニルトリメトキシシランが好ましい。

さらに、これらと共重合体できる他の単量体としては、スチレン、N-メチロールアクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、アクリルニトリル、酢酸ビニル、飽和カルボン酸のビニルエステル等が挙げられる。中でも高強度の皮膜を作るために、特にアクリルニトリルや、スチレンを一部含有することが好ましい。またこれらを使用することで良好な耐水性、印刷適性を与え、更に好ましい。

#### 【0022】

上記した各単量体の配合割合は、アクリル酸アルキルとメタクリル酸アルキルの配合比が、アクリル酸アルキル100重量部に対してメタクリル酸アルキル10～900重量部、好ましくは20～500重量部である。ビニルシランは、アクリル酸アルキルとメタクリル酸アルキルの合計量100重量部に対して0.5～10重量部、好ましくは1～5重量部である。また、他の単量体はそれぞれ、アクリル酸アルキルとメタクリル酸アルキル



の合計量 100 重量部に対して 10～900 重量部、好ましくは 20～500 重量部である。

#### 【0023】

これらの単量体を重合開始剤または乳化剤の存在下で乳化重合することによって共重合体を得ることができる。重合方法としては、単量体の仕込み方法に特に制限は無く、一括方式、回分方式、連続送入方式いずれでもよい。また、一部を先に重合した後、残部を連続的に送入する方式でもよい。重合開始剤、乳化剤としては特に限定されず通常のもので使用可能であり、例えば、脂肪酸アルカリ金属塩、アルキルエーテルカルボン酸アルカリ金属塩、アルキルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩、アルキルナフタレンスルホン酸アルカリ金属塩、アルキルスルホ酢酸アルカリ金属塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸アルカリ金属塩、高級アルコール硫酸エステルアルカリ金属塩、アルキルエーテル硫酸アルカリ金属塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アルカリ金属塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル等を使用することができる。

#### 【0024】

アクリル系ポリマーの配合量としては、感熱記録層 100 重量部（以下重量部は固形換算とする）に対して 0.1～50 重量部配合することが好ましく、より好ましくは 0.1～30 重量部である。少なすぎると耐水性が不足し、多すぎると感度低下が起こりやすい。コロイダルシリカの好ましい配合量は、アクリルエマルジョン 100 重量部に対して 1～500 重量部が好ましく、より好ましくは 10～300 重量部である。少なすぎるとヘッドカス付着やスティッキングが発生したり、多すぎると感熱記録層塗料の経時安定性に問題が出やすい。

#### 【0025】

本発明で用いられる顕色剤は、顕色剤としては、従来の感圧あるいは感熱記録紙の分野で公知のものはすべて使用可能であり、特に制限されるものではないが、例えば、活性白土、アタパルジャイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウム等の無機酸性物質、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-n-プロポキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシフェニル-4'-ベンジルオキシフェニルスルホン、3, 4-ジヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、特開平 8-59603 号公報記載のアミノベンゼンスルホンアミド誘導体、ビス(4-ヒドロキシフェニルチオエトキシ)メタン、1, 5-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3-オキサペンタン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸メチル、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 4-ビス[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1, 3-ビス[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、ジ(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルフィド、2, 2'-チオビス(3-tert-オクチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)、国際公開 WO 97/16420 号に記載のジフェニルスルホン架橋型化合物等のフェノール性化合物、N, N'-ジ-m-クロロフェニルチオウレア等のチオ尿素化合物、p-クロロ安息香酸、没食子酸ステアリル、ビス[4-(n-オクチルオキシカルボニルアミノ)サリチル酸亜鉛]2水和物、4-[2-(p-メトキシフェノキシ)エチルオキシ]サリチル酸、4-[3-(p-トリルスルホニル)プロピルオキシ]サリチル酸、5-[p-(2-p-メトキシフェノキシエトキシ)クミル]サリチル酸の芳香族カルボン酸、およびこれらの芳香族カルボン酸の亜鉛、マグネシウム、ア

ルミニウム、カルシウム、チタン、マンガン、スズ、ニッケル等の多価金属塩との塩、さらにはチオシアン酸亜鉛のアンチピリン錯体、テレフタルアルデヒド酸と他の芳香族カルボン酸との複合亜鉛塩等が挙げられる。これらの顕色剤は、単独または2種以上混合して使用することもできる。中でも、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、特に感熱記録性に優れ好ましい。この他、特開平10-258577号公報記載の高級脂肪酸金属複塩や多価ヒドロキシ芳香族化合物などの金属キレート型発色成分を含むすることもできる。

### 【0026】

本発明で使用する塩基性ロイコ染料としては、従来の感圧あるいは感熱記録紙分野で公知のものは全て使用可能であり、特に制限されるものではないが、トリフェニルメタン系化合物、フルオラン系化合物、フルオレン系、ジビニル系化合物等が好ましい。以下に代表的な無色ないし淡色の染料（染料前駆体）の具体例を示す。また、これらの染料前駆体は単独または2種以上混合して使用してもよい。

#### <トリフェニルメタン系ロイコ染料>

3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) -6-ジメチルアミノフタリド [別名クリスタルバイオレットラクトン]

3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) フタリド  
[別名マラカイトグリーンラクトン]

#### <フルオラン系ロイコ染料>

3-ジエチルアミノ-6-メチルフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o, p-ジメチルアニリノ) フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ) フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o-クロロアニリノ) フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ) フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o-フルオロアニリノ) フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-メチルアニリノ) フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-n-オクチルアニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-n-オクチルアミノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-ベンジルアミノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-p-メチルアニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-エトキシエチル-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン

3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン

3-ジエチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ) フルオラン

3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ) フルオラン

3-ジエチルアミノ-7-(p-クロロアニリノ) フルオラン

3-ジエチルアミノ-7-(o-フルオロアニリノ) フルオラン

3-ジエチルアミノ-ベンゾ [a] フルオラン

3-ジエチルアミノ-ベンゾ [c] フルオラン

### 【0027】

3-ジブチルアミノ-6-メチルフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o, p-ジメチルアニリノ) フルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o-クロロアニリノ) フルオラン

- 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン  
ン  
3-ジブチルアミノ-6-メチル-クロロフルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-エトキシエチル-7-アニリノフルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン  
3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-p-メチルアニリノフルオラン  
3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン  
3-ジブチルアミノ-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン  
3-ジ-n-ペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
3-ジ-n-ペンチルアミノ-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン  
3-ジ-n-ペンチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン  
3-ジ-n-ペンチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン  
3-ジ-n-ペンチルアミノ-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン  
3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
3-(N-メチル-N-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
3-(N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
ン  
3-(N-エチル-N-シクロヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
ン  
3-(N-エチル-N-キシルアミノ)-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン  
3-(N-エチル-p-トルイディノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
【0028】  
3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-クロロ-7-アニリノフルオラン  
3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
フルオラン  
3-(N-エチル-N-イソブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
3-(N-エチル-N-エトキシプロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
ラン  
3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン  
2-(4-オキサヘキシル)-3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
ラン  
2-(4-オキサヘキシル)-3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
ラン  
2-(4-オキサヘキシル)-3-ジプロピルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
フルオラン  
2-メチル-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン  
2-メトキシ-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン  
2-クロロ-3-メチル-6-p-(p-フェニルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン  
フルオラン  
2-クロロ-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン  
2-ニトロ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン  
【0029】  
2-アミノ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン  
2-ジエチルアミノ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン  
ラン

2-フェニル-6-メチル-6-p-(p-フェニルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

2-ベンジル-6-p-(p-フェニルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

2-ヒドロキシ-6-p-(p-フェニルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

3-メチル-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-p-(p-ジブチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

2, 4-ジメチル-6-[(4-ジメチルアミノ)アニリノ]-フルオラン

<フルオレン系ロイコ染料>

3, 6, 6'-トリス(ジメチルアミノ)スピロ[フルオレン-9, 3'-フタリド]

3, 6, 6'-トリス(ジエチルアミノ)スピロ[フルオレン-9, 3'-フタリド]

【0030】

<ジビニル系ロイコ染料>

3, 3-ビス-[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メトキシフェニル)エテニル]-4, 5, 6, 7-テトラプロモフタリド

3, 3-ビス-[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メトキシフェニル)エテニル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド

3, 3-ビス-[1, 1-ビス(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル]-4, 5, 6, 7-テトラプロモフタリド

3, 3-ビス-[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド

<その他>

3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

3-(4-シクロヘキシルエチルアミノ-2-メトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

3, 3-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド

3, 6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン-γ-(3'-ニトロ)アニリノラクタム

3, 6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン-γ-(4'-ニトロ)アニリノラクタム

1, 1-ビス-[2', 2', 2'', 2''-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)-エテニル]-2, 2-ジニトリルエタン

1, 1-ビス-[2', 2', 2'', 2''-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)-エテニル]-2-β-ナフトイルエタン

1, 1-ビス-[2', 2', 2'', 2''-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)-エテニル]-2, 2-ジアセチルエタン

ビス-[2, 2, 2', 2'-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)-エテニル]-メチルマロン酸ジメチルエステル

【0031】

本発明において、感熱記録層に含まれる接着剤いわゆるバインダーとしては、前記のアクリル系ポリマーと鎖状コロイダルシリカとを主として用いるが、塗料の流動性向上などのため、本発明の所望の効果を阻害しない範囲で感熱記録層用接着剤として一般的に知られているものを用いることもできる。具体的には、重合度が200~1900の完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アמיד変性ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、ブチラル変性ポリビニルアルコール、その他の変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロー

ル、アセチルセルロースのようなセルロース誘導体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルブチラール、ポリスチレンおよびそれらの共重合体、ポリアミド樹脂、シリコン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、ケトン樹脂、クマロ樹脂を例示することができる。これらの高分子物質は水、アルコール、ケトン、エステル、炭化水素等の溶剤に溶かして使用するほか、水または他の媒体中に乳化あるいはペースト状に分散した状態で使用し、要求される品質に応じて併用することも可能である。

#### 【0032】

また本発明においては、上記課題に対する所望の効果を阻害しない範囲で、従来公知の増感剤を使用することができる。かかる増感剤としては、エチレンビスアミド、モンタン酸ワックス、ポリエチレンワックス、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン, p-ベンジルビフェニル,  $\beta$ -ベンジルオキシナフタレン, 4-ビフェニル-p-トリルエーテル, m-ターフェニル, 1, 2-ジフェノキシエタン, 4, 4'-エチレンジオキシービス-安息香酸ジベンジルエステル, ジベンゾイルオキシメタン, 1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エチレン, 1, 2-ジフェノキシエチレン, ビス[2-(4-メトキシフェノキシ)エチル]エーテル, p-ニトロ安息香酸メチル, シュウ酸ジベンジル, シュウ酸ジ(p-クロロベンジル), シュウ酸ジ(p-メチルベンジル), テレフタル酸ジベンジル, p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル, ジ-p-トリルカーボネート, フェニル- $\alpha$ -ナフチルカーボネート, 1, 4-ジエトキシナフタレン, 1-ヒドロキシー-2-ナフトエ酸フェニルエステル, 4-(m-メチルフェノキシメチル)ビフェニル, オルトトルエンスルホンアミド、パラトルエンスルホンアミドを例示することができるが、特にこれらに制限されるものではない。これらの増感剤は、単独または2種以上混合して使用してもよい。

#### 【0033】

本発明で使用する填料としては、シリカ、炭酸カルシウム、カオリン、焼成カオリン、ケイソウ土、タルク、酸化チタン、水酸化アルミニウムなどの無機または有機充填剤などが挙げられる。このほかにワックス類などの滑剤、ベンゾフェノン系やトリアゾール系の紫外線吸収剤、グリオキサールなどの耐水化剤、分散剤、消泡剤、酸化防止剤、蛍光染料等を使用することができる。

また、本発明においては、上記課題に対する所望の効果を阻害しない範囲で、記録画像の耐油性等を付与する安定剤として、4, 4'-ブチリデン(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、2, 2'-ジ-tert-ブチル-5, 5'-ジメチル-4, 4'-スルホンジフェノール、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシー-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシー-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、4-ベンジルオキシ-4'-(2, 3-エポキシ-2-メチルプロポキシ)ジフェニルスルホンエポキシレジン等を添加することもできる。

#### 【0034】

本発明の感熱記録体に使用する塩基性ロイコ染料、顕色剤、その他の各種成分の種類及び量は要求される性能及び記録適性に従って決定され、特に限定されるものではないが、通常、塩基性ロイコ染料1部に対して顕色剤0.5~10部、填料0.5~10部程度が使用される。

上記組成から成る塗液を紙、再生紙、合成紙、フィルム、プラスチックフィルム、発泡プラスチックフィルム、不織布等任意の支持体に塗布することによって目的とする感熱記録シートが得られる。またこれらを組み合わせた複合シートを支持体として使用してもよい。

#### 【0035】

塩基性ロイコ染料、顕色剤並びに必要なに応じて添加する材料は、ボールミル、アトライター、サンドグライダーなどの粉碎機あるいは適当な乳化装置によって数ミクロン以下の粒子径になるまで微粒化し、アクリルエマルジョン、コロイダルシリカおよび目的に応じ

て各種の添加材料を加えて塗液とする。塗布する手段は特に限定されるものではなく、周知慣用技術に従って塗布することができ、例えばエアナイフコーター、ロッドブレードコーター、ビルブレードコーター、ロールコーターなど各種コーターを備えたオフマシン塗工機やオンマシン塗工機が適宜選択され使用される。感熱記録層の塗布量は特に限定されず、通常乾燥重量で  $2 \sim 12 \text{ g/m}^2$  の範囲である。

本発明の感熱記録体はさらに、保存性を高める目的で、高分子物質等のオーバーコート層を感熱記録層上に設けたり、発色感度を高める目的で、填料を含有した高分子物質等のアンダーコート層を感熱記録層の下に設けることもできる。支持体の感熱記録層とは反対面にバックコート層を設け、カールの矯正を図ることも可能である。また、各層の塗工後にスーパーカレンダーがけ等の平滑化処理を施すなど、感熱記録体分野における各種公知の技術を必適宜付加することができる。

#### 【実施例】

##### 【0036】

以下に本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。なお、各実施例中、特にことわらない限り「部」は「重量部」を示す。

##### 【合成例1】

市販のJIS3号水ガラス ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比3.22、 $\text{SiO}_2$ 濃度28.5重量%)に純水を加えて、 $\text{SiO}_2$ 濃度3.6重量%の珪酸ナトリウム水溶液を得た。別途用意された商品名アンバーライト120Bの陽イオン交換樹脂充填のカラムに、上記珪酸ナトリウム水溶液を通すことにより、 $\text{SiO}_2$ 濃度3.60重量%、 $\text{pH}$ 2.90、電導度  $580 \mu\text{S/cm}$  の活性珪酸のコロイド水溶液を得た。

##### 【0037】

上記活性珪酸のコロイド水溶液888g ( $\text{SiO}_2$ 含量32.0g)をガラス製容器に投入し攪拌下に純水600gを加えて、 $\text{SiO}_2$ 濃度2.15重量%、 $\text{pH}$ 3.07の活性珪酸のコロイド水溶液とした。次いで、これに10重量%の硝酸カルシウム水溶液 ( $\text{pH}$ 4.32)59g ( $\text{CaO}$ 含量2.02g)を攪拌下に室温で添加し、30分間攪拌を続行した。添加した硝酸カルシウムは $\text{CaO}$ として $\text{SiO}_2$ に対して6.30重量%であった。

一方、平均粒子径(窒素吸着法/ $D_2$ )20.5nmの酸性球状シリカゾルスノーテックスO-40(日産化学工業(株)製)(比重1.289、粘度4.10 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、 $\text{pH}$ 2.67、電導度942 $\mu\text{S/cm}$ 、 $\text{SiO}_2$ 濃度40.1重量%)2000g ( $\text{SiO}_2$ 含量802g)を別のガラス容器に投入し、これに5重量%の水酸化ナトリウム水溶液6.0gを攪拌下に添加し、30分間攪拌を続行して、 $\text{pH}$ 4.73、 $\text{SiO}_2$ 濃度40.0重量%の酸性シリカゾルを得た。

##### 【0038】

このシリカゾルの動的光散乱法による測定粒子径( $D_1$ )は、35.0nmであり $D_1/D_2$ 値は、1.71であった。また、電子顕微鏡観察によると、このシリカゾル中のコロイダルシリカ粒子は球状であり、単分散に近い分散を示し、コロイド粒子間の結合、凝集は認められなかった。

前記硝酸カルシウムを添加した活性珪酸のコロイド水溶液[混合液(a)]に、上記20.5nmの酸性球状シリカゾルを攪拌下に添加し、30分間攪拌を続行した。

得られた混合液(b)は、酸性球状シリカゾルに由来するシリカ含量(A)と活性珪酸のコロイド水溶液[混合液(a)]に由来するシリカ含量(B)の比A/B(重量比)が25.1であり、 $\text{pH}$ 3.60、電導度2580 $\mu\text{S/cm}$ であり、混合液(b)中の全シリカ含量(A+B)は $\text{SiO}_2$ 濃度として23.5重量%であった。液中のカルシウムイオンは $\text{CaO}$ として $\text{SiO}_2$ に対して0.242重量%であった。

次いで得られた混合液(b)に1.97重量%の水酸化ナトリウム水溶液330gを攪拌下に10分間かけて添加し、更に1時間攪拌を続行した。この水酸化ナトリウム水溶液の添加により得られた混合液(c)は $\text{pH}$ 9.22、電導度3266 $\mu\text{S/cm}$ を示し、 $\text{SiO}_2$ 濃度21.5重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比163.5であった。この混合

液(c)中には少量のシリカゲルが観察された。

次いで、上記アルカリ性の混合液(c) 1800gをステンレス製のオートクレーブに仕込み、145℃で攪拌下3時間加熱した後、冷却して内容物1800gを取り出した。得られた液は透明性コロイド色のシリカゾル[鎖状シリカゾルA]であり、SiO<sub>2</sub>濃度21.5重量%含有し、SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oモル比200、pH9.62、比重1.141、粘度91.7mPa・s、電導度3290μS/cm、透過率59.0%であり、動的光散乱法による測定粒子径(D1)は177nmであった。従って、D1/D2比は8.63である。

#### 【0039】

##### [合成例2]

実施例1で得られたアルカリ性の混合液(c) 1800gをステンレス製オートクレーブに仕込み、135℃で攪拌下3時間加熱した後、冷却して内容物1800gを取り出した。得られた液は透明性コロイド色のシリカゾル[鎖状シリカゾルB]であり、SiO<sub>2</sub>濃度21.5重量%を含有し、pH9.56、比重1.141、粘度4.5mPa・s、電導度3285μS/cmであり、動的光散乱法による測定粒子径(D1)は116nmであった。従って、D1/D2比は5.66である。

#### 【0040】

##### [合成例3]

平均粒子径(シアーズ法/D3) 5.6nmの酸性シリカゾルスノーテックスOXS(日産化学工業(株)製)(比重1.062、粘度1.2mPa・s、pH2.90、電導度370μS/cm、SiO<sub>2</sub>濃度10.6重量%) 151g(SiO<sub>2</sub>含量16.0g)をガラス製容器に投入し、攪拌下に純水593gを加え、SiO<sub>2</sub>濃度2.15重量%、pH3.42の酸性シリカゾルとした。このシリカゾルの動的光散乱法による測定粒子径(D1)は、14.4nmであり、D1/D3値は2.57であった。次いで、これに10重量%の硝酸カルシウム水溶液(pH4.32) 31g(CaO含量1.06g)を攪拌下に室温で添加し、30分間攪拌を続行した。添加した硝酸カルシウムはCaOとしてSiO<sub>2</sub>に対して6.63重量%であった。

一方実施例1で使用した平均粒子径(D2) 20.5nmの酸性球状シリカゾルとしてスノーテックスO-40 1000g(SiO<sub>2</sub>含量401g)を別のガラス容器に投入し、これに5重量%の水酸化ナトリウム水溶液3.0gを攪拌下に添加し、30分間攪拌を続行し、pH4.73、SiO<sub>2</sub>濃度40.0重量%の酸性シリカゾルを得た。

#### 【0041】

前記硝酸カルシウムを添加した平均粒子径5.0nmの酸性シリカゾルに、上記平均粒子径20.5nmの酸性シリカゾルを攪拌下に添加し、30分間攪拌を続行した。得られた混合液は、平均粒子径20.5nmの酸性球状シリカゾルに由来するシリカ含量(A)と平均粒子径5.0nmの酸性シリカゾル[混合液(a)]に由来するシリカ含量(B)の比A/B(重量比)が25.1であり、pH4.07、電導度3050μS/cmであり、混合液(b)中の全シリカ含量(A+B)はSiO<sub>2</sub>濃度として23.5重量%であった。また液中のカルシウムイオンはCaOとしてSiO<sub>2</sub>に対して0.254重量%であった。

次いで得られた混合液(b)に5.0重量%の水酸化ナトリウム水溶液65gを攪拌下に5分間かけて添加し、更に1時間攪拌を続行した。この水酸化ナトリウム水溶液の添加により得られた混合液(c)はpH9.42、電導度3820μS/cmを示し、SiO<sub>2</sub>濃度22.6重量%、SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oモル比163.5であった。この混合液(c)中にはシリカゲルの存在は観察されなかった。

次いで、上記アルカリ性の混合液(c) 1800gをステンレス製のオートクレーブに仕込み、140℃で攪拌下3時間加熱した後、冷却して内容物1800gを取り出した。得られた液は微量のシリカゲルは存在したが、透明性コロイド色のシリカゾルであり、SiO<sub>2</sub>濃度22.6重量%含有し、pH9.57、比重1.148、粘度800mPa・s、電導度3850μS/cm、透過率56.9%であり、動的光散乱法による測定粒子

径 (D1) は 194 nm であった。従って、D1/D2 比は 9.46 である。

#### 【0042】

##### [合成例 4]

合成例 1 に記載の SiO<sub>2</sub> 濃度 3.60 重量%、pH 2.91、電導度 580  $\mu$ S/cm の活性珪酸のコロイド水溶液を得た。

この活性珪酸のコロイド水溶液 532 g (SiO<sub>2</sub> 含量 19.2 g) をガラス製容器に投入し、攪拌下に純水 200 g を加えて、SiO<sub>2</sub> 濃度 2.62 重量%、pH 3.02 の活性珪酸のコロイド水溶液とした。次いで、これに 10 重量%の硝酸カルシウム水溶液 (pH 4.32) 35.4 g (CaO 含量 1.21 g) を攪拌下に室温で添加し、30 分攪拌を続行した。添加した硝酸カルシウムは CaO として SiO<sub>2</sub> に対して 6.32 重量% であった。

#### 【0043】

平均粒子径 (D2) 37.0 nm の酸性球状シリカゾルとしてスノーテックス OML (日産化学工業 (株) 製) (比重 1.404、粘度 12.7 mPa·s、pH 2.15、電導度 2405  $\mu$ S/cm、SiO<sub>2</sub> 濃度 50.0 重量%) 1600 g (SiO<sub>2</sub> 含量 800 g) を別のガラス容器に投入し、これに 5 重量%の水酸化ナトリウム水溶液 9.0 g を攪拌下に添加し、30 分攪拌を続行して、pH 5.04、SiO<sub>2</sub> 濃度 49.7 重量%の酸性シリカゾルを得た。スノーテックス OML の動的光散乱法による測定粒子径 (D1) は 54.4 nm であり、D1/D2 値は 1.47 であった。前記硝酸カルシウムを添加した活性珪酸のコロイド水溶液 [混合液 (a)] に上記平均粒子径 37.0 nm の酸性シリカゾルを攪拌下に添加し、30 分間攪拌を続行した。

得られた混合液 (b) は、酸性球状シリカゾルに由来するシリカ含量 (A) と活性珪酸のコロイド水溶液 [混合液 (a)] に由来するシリカ含量 (B) の比 A/B (重量比) が 42.1 であり、pH は 4.03、電導度 2900  $\mu$ S/cm であり、混合液中の全シリカ含量 (A+B) は SiO<sub>2</sub> 濃度として 34.6 重量%であった。液中のカルシウムイオンは CaO として SiO<sub>2</sub> に対して 0.148 重量%であった。

#### 【0044】

次いで得られた混合液 (b) に 10 重量%の水酸化ナトリウム水溶液 40 g を攪拌下に 5 分間かけて添加し、更に 1 時間攪拌を続行した。この水酸化ナトリウムの添加により得られた混合液は pH 9.24、電導度 3920  $\mu$ S/cm を示し、SiO<sub>2</sub> 濃度 34.0 重量%、SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O モル比 245 であった。この混合液 (c) 中には少量のシリカゲルが観察された。

次いで、上記アルカリ性の混合液 (c) 1800 g をステンレス性オートクレーブに仕込み、150℃で攪拌下 3 時間加熱した後、冷却して内容物 1800 g を取り出した。得られた液はシリカゲルの存在は認められず、コロイド色のやや大きいシリカゾルであり、SiO<sub>2</sub> 濃度 34.0 重量%含有し、pH 9.54、比重 1.240、粘度 42.9 mPa·s、電導度 3685  $\mu$ S/cm であり、透過率 24.1%、動的光散乱法による測定粒子径 (D1) は 155 nm であった。従って、D1/D2 比は 4.19 であった。

#### 【0045】

##### [合成例 5]

実施例 1 に記載の活性珪酸のコロイド水溶液 560 g (SiO<sub>2</sub> 含量 20.2 g) をガラス製容器に投入し、攪拌下に純水 300 g を加えて、SiO<sub>2</sub> 濃度 2.34 重量%、pH 3.05 の活性珪酸のコロイド水溶液とした。次いで、これに 10 重量%の硝酸カルシウム水溶液 (pH 4.32) 37.2 g (CaO 含量 1.27 g) を攪拌下に室温で添加し、30 分攪拌を続行した。添加した硝酸カルシウムは CaO として SiO<sub>2</sub> に対して 6.30 重量%であった。

一方、平均粒子径 (窒素吸着法/D2) 12.0 nm の酸性球状シリカゾルとしてスノーテックス O (日産化学工業 (株) 製) (比重 1.126、粘度 1.7 mPa·s、pH 2.70、電導度 390  $\mu$ S/cm、SiO<sub>2</sub> 濃度 20.3 重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度 430 ppm、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度 7 ppm、CaO 濃度 2 ppm、MgO 濃度 3 ppm) 14



40 g ( $\text{SiO}_2$  含量 29.2 g) を別のガラス容器に投入し、これに 5 重量%の水酸化ナトリウム水溶液 3.0 g を攪拌下に添加し、30 分攪拌を続行して、 $\text{pH}$  5.47、 $\text{SiO}_2$  濃度 20.2 重量%の酸性シリカゾルを得た。このシリカゾルの動的光散乱法による測定粒子径 ( $D_1$ ) は 19.4 nm であり、 $D_1/D_2$  値は 1.62 であった。また、電子顕微鏡観察によるとこのシリカゾル中のコロイダルシリカ粒子は球状であり、単分散に近い分散を示し、コロイド粒子内の結合、凝集は認められなかった。前記硝酸カルシウムを添加した活性珪酸 [混合液 (a)] のコロイド水溶液に上記平均粒子径 12.0 nm の酸性球状シリカゾルを攪拌下に添加し、30 間分攪拌を続行した。

#### 【0046】

得られた混合液 (b) は、酸性球状シリカゾルに由来するシリカ含量 (A) と活性珪酸のコロイド水溶液 [混合液 (a)] に由来するシリカ含量 (B) の比  $A/B$  (重量比) が 14.5 であり、 $\text{pH}$  は 4.25、電導度  $2600 \mu\text{S}/\text{cm}$  であり、混合液 (b) 中の全シリカ含量 ( $A+B$ ) は  $\text{SiO}_2$  濃度として 13.3 重量%であった。液中のカルシウムイオンは  $\text{CaO}$  として  $\text{SiO}_2$  に対して 0.407 重量%であった。

次いで得られた混合液 (b) に 5.0 重量%の水酸化ナトリウム水溶液 111 g を攪拌下に 10 分間かけて添加し、更に 1 時間攪拌を続行した。この水酸化ナトリウム水溶液の添加により得られた混合液 (c) は  $\text{pH}$  9.70、電導度  $3605 \mu\text{S}/\text{cm}$  を示し、 $\text{SiO}_2$  濃度 12.7 重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  モル比 73.0 であった。この混合液 (c) 中には少量のシリカゲルが観察された。

次いで、上記アルカリ性の混合液 (c) 1800 g をステンレス性オートクレーブに仕込み、130℃で攪拌下 3 時間加熱した後、冷却して内容物 1800 g を取り出した。得られた液は透明性コロイド色のシリカゾルであり、 $\text{SiO}_2$  濃度 12.7 重量%含有し、 $\text{pH}$  10.03、比重 1.082、粘度  $79.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、電導度  $3635 \mu\text{S}/\text{cm}$  であり、動的光散乱法による測定粒子径 ( $D_1$ ) は 163 nm であった。従って、 $D_1/D_2$  比は 13.6 であった。

#### 【0047】

##### [合成例 6]

実施例 1 に記載の活性珪酸のコロイド水溶液 346 g ( $\text{SiO}_2$  含量 12.5 g) をガラス製容器に投入し、次いで、これに 10 重量%の硝酸カルシウム水溶液 ( $\text{pH}$  4.32) 41.4 g ( $\text{CaO}$  含量 1.41 g) を攪拌下に室温で添加し、30 分攪拌を続行した。添加した硝酸カルシウムは  $\text{CaO}$  として  $\text{SiO}_2$  に対して 11.28 重量%であった。

一方、平均粒子径 (窒素吸着法/ $D_2$ ) 12.0 nm の酸性球状シリカゾルとしてスノーテックス-O 25 (日産化学工業 (株) 製) (比重 1.160、粘度  $2.9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、 $\text{pH}$  2.60、電導度  $1020 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、 $\text{SiO}_2$  濃度 25.1 重量%) 2063 g ( $\text{SiO}_2$  含量 517.8 g) を別のガラス容器に投入し、これに 5 重量%の水酸化ナトリウム水溶液 8.0 g を攪拌下に添加し、30 分攪拌を続行して、 $\text{pH}$  4.65、 $\text{SiO}_2$  濃度 25.0 重量%の酸性シリカゾルを得た。このシリカゾルの動的光散乱法による測定粒子径 ( $D_1$ ) は 20.5 nm であり、 $D_1/D_2$  値は 1.71 であった。また、電子顕微鏡観察によるとこのシリカゾル中のコロイダルシリカ粒子は球状であり、単分散に近い分散を示し、コロイド粒子内の結合、凝集は認められなかった。前記硝酸カルシウムを添加した活性珪酸 [混合液 (a)] のコロイド水溶液に上記平均粒子径 12.0 nm の酸性球状シリカゾルを攪拌下に添加し、30 間分攪拌を続行した。

得られた混合液 (b) は、酸性球状シリカゾルに由来するシリカ含量 (A) と活性珪酸のコロイド水溶液 [混合液 (a)] に由来するシリカ含量 (B) の比  $A/B$  (重量比) が 41.4 であり、 $\text{pH}$  は 3.90、電導度  $2600 \mu\text{S}/\text{cm}$  であり、混合液 (b) 中の全シリカ含量 ( $A+B$ ) は  $\text{SiO}_2$  濃度として 21.6 重量%であった。液中のカルシウムイオンは  $\text{CaO}$  として  $\text{SiO}_2$  に対して 0.267 重量%であった。

#### 【0048】

次いで得られた混合液 (b) に 5.0 重量%の水酸化ナトリウム水溶液 155 g を攪拌下に 10 分間かけて添加し、更に 1 時間攪拌を続行した。この水酸化ナトリウム水溶液の

添加により得られた混合液 (c) は pH 9.89、電導度  $3940 \mu\text{S}/\text{cm}$  を示し、 $\text{SiO}_2$  濃度 20.3 重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  モル比 86.9 であった。この混合液 (c) 中には少量のシリカゲルが観察された。

次いで、上記アルカリ性の混合液 (c) 1800 g をステンレス性オートクレーブに仕込み、 $138^\circ\text{C}$  で攪拌下 5 時間加熱した後、冷却して内容物 1800 g を取り出した。得られた液は透明性コロイド色のシリカゾルであり、 $\text{SiO}_2$  濃度 20.3 重量% 含有し、pH 10.15、比重 1.130、粘度  $14.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、電導度  $3770 \mu\text{S}/\text{cm}$  であり、動的光散乱法による測定粒子径 (D1) は 117 nm であった。従って、D1/D2 比は 9.8 であった。

#### 【0049】

##### [実施例 1]

染料、顕色剤の各材料は、あらかじめ以下の配合の分散液をつくり、サンドグラインダーで平均粒径が  $0.5 \mu\text{m}$  になるまで湿式磨砕を行った。

##### < 顕色剤分散液 >

4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン	6.0 部
10%ポリビニルアルコール水溶液	18.8 部
水	11.2 部

##### < 染料分散液 >

3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン (ODB-2)	3.0 部
10%ポリビニルアルコール水溶液	6.9 部
水	3.9 部

##### < 増感剤分散液 >

ステアリン酸アミド (平均粒径 $0.4 \mu\text{m}$ )	6.0 部
10%ポリビニルアルコール水溶液	18.8 部
水	11.2 部

#### 【0050】

上記の各分散液を下記に示す割合で混合し、感熱記録層塗液を得た。この塗液を坪量  $50 \text{ g}/\text{m}^2$  の上質紙に乾燥後の塗布量が  $6 \text{ g}/\text{m}^2$  となるように塗布乾燥し、スーパーカレンダーでベック平滑度が 200~600 秒になるように処理し、感熱記録体を得た。

顕色剤分散液	36.0 部
染料分散液	13.8 部
増感剤分散液	36.0 部
水酸化アルミニウム 50% 分散液	26.0 部
ステアリン酸亜鉛 30% 分散液	6.7 部
アクリル系ポリマー (固形分 40%)	20.0 部
単量体組成 (比率)	
メタクリル酸メチル	30 部
アクリル酸ブチル	70 部
ビニルトリメチルシラン	2 部
アクリロニトリル	5 部
合成例 1 の鎖状コロイダルシリカ ( $\text{SiO}_2$ 濃度	21.5%)
	20.0 部

#### 【0051】

##### [実施例 2]

合成例 2 の鎖状コロイダルシリカを用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

##### [実施例 3]

合成例 3 の鎖状コロイダルシリカを用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

[実施例 4]

合成例 4 の鎖状コロイダルシリカを用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

[実施例 5]

合成例 5 の鎖状コロイダルシリカを用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

[実施例 6]

合成例 6 の鎖状コロイダルシリカを用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【0052】

[実施例 7]

感熱記録層の形成において、合成例 1 の鎖状コロイダルシリカ 20.0 部の代わりに、合成例 1 の鎖状コロイダルシリカゾルを平膜式限外濾過装置を用いて、分画分子量 5 万の限外濾過膜により、室温で脱塩と濃縮を行い、アンバーライト 120B 陽イオン交換樹脂により処理した、酸性 (pH 2~4) の鎖状コロイダルシリカ 20.0 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【0053】

[比較例 1]

感熱記録層の形成において、合成例 1 の鎖状コロイダルシリカ 20.0 部の代わりに、球状コロイダルシリカ (クラリアントジャパン (株) 製、商品名クレボゾール 40R12) 20.0 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

[比較例 2]

感熱記録層の形成において、鎖状コロイダルシリカを配合せず、アクリル系ポリマーを 20 部とした以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

[比較例 3]

感熱記録層の形成において、アクリル系ポリマー 20.0 部の代わりに、10% ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製; 商品名 PVA117) 40 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

[比較例 4]

感熱記録層の形成において、アクリル系ポリマー 20.0 部とコロイダルシリカ 20.0 部の代わりに、アクリルエマルジョン/コロイダルシリカ複合型樹脂 (クラリアントポリマー (株) 製; 商品名モビニール 8020、固形分 40%) 20 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【0054】

上記の実施例および比較例で得られた感熱記録体について次のような評価を行なった。その結果を表 1 及び表 2 に示す。

なお表中、(1): 0.25 mJ/dot、(2): 0.34 mJ/dot で印字したことを表す。

[発色感度]

大倉電機社製の TH-PMD を使用し、作成した感熱記録体に印加エネルギー 0.25 mJ/dot、0.34 mJ/dot で印字を行った。印字後及び品質試験後の画像濃度はマクベス濃度計 (アンバーフィルター使用) で測定した。

[耐水性]

感熱記録体の表面に水滴を 1 滴垂らし、10 秒後にティッシュペーパーで 1 回擦って記録面の剥がれ具合を目視判定し、次の基準で評価した。

○: 記録面の剥がれがほとんどない

×: 記録面の剥がれが多い

【0055】

## [印刷適性]

UVインクで感熱記録体の表面にRI印刷を行った際の、インクの抜けの有無を次の基準で目視で評価した。

- ：インクの抜けがほとんどない
- △：インクの抜けが若干見られる
- ×：インクの抜けが多く見られる

## [ヘッドカス]

大倉電機社製のTH-PMDを使用し、作成した感熱記録体に印加エネルギー0.34 mJ/dotで印字を行った際の、ヘッドカス付着の有無について次の基準で評価した。

- ：ヘッドカス付着が見られない
- △：ヘッドカス付着がほとんど見られない
- ×：ヘッドカス付着が見られる

【0056】

【表 1】

実施例 (比率)	鎖状コロイダルシリカ			アクリル系ポリマー	
1	合成例 1 (鎖状)	D1	動的光散乱法	177nm	メタクリル酸メチル (30)
		D2	BET	20.5nm	アクリル酸ブチル(70)
			D1/D2	8.63	ビニルトリメチルシ ラン(2)
			PH	9.62	アクリロニトリル(5)
2	合成例 2 (鎖状)	D1	動的光散乱法	116nm	"
		D2	BET	20.5nm	
			D1/D2	5.66	
			PH	9.56	
3	合成例 3 (鎖状)	D1	動的光散乱法	194nm	"
		D2	BET	20.5nm	
			D1/D2	9.46	
			PH	9.57	
4	合成例 4 (鎖状)	D1	動的光散乱法	155nm	"
		D2	BET	37.0nm	
			D1/D2	4.19	
			PH	9.54	
5	合成例 5 (鎖状)	D1	動的光散乱法	163nm	"
		D2	BET	12.0nm	
			D1/D2	13.6	
			PH	10.03	
6	合成例 6 (鎖状)	D1	動的光散乱法	117nm	"
		D2	BET	12.0nm	
			D1/D2	9.8	
			PH	10.15	
7	合成例 1' (鎖状・酸性)	D1	動的光散乱法	117nm	"
		D2	BET	20.5nm	
			D1/D2	8.63	
			PH	2.5	
比較例					
1	クレボゾール 40R12 (球状)	粒子径	12nm	"	
		pH	9—10.5		
2	無し			"	
3	合成例 1 (鎖状)	BET	20.5nm	PVA-177	
		動的光散乱法	177nm		
		pH	9.62		
4	モビニール 8020 (複合型)				

【0057】

【表 2】

実施例	発色感度(1)/(2)	耐水性	印刷適性	カス
1	0.91/1.23	○	○	○
2	0.88/1.20	○	○	○
3	0.85/1.19	○	○	○
4	0.87/1.25	○	○	○
5	0.83/1.22	○	○	○
6	0.85/1.23	○	○	○
7	0.88/1.30	○	△	△
比較例				
1	0.82/1.22	○	△	×
2	0.70/1.19	○	×	×
3	0.72/1.10	×	○	×
4	0.85/1.29	×	×	×

**【書類名】要約書****【要約】**

**【課題】** 耐水性に優れるとともに、印刷適性が良好で、さらに印字の際のヘッドへのカス付着が防止された感熱記録体の提供。

**【解決手段】** 支持体上に、無色または淡色の塩基性ロイコ染料および顕色剤を主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、感熱記録層に単量体成分として少なくともアクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキルおよびビニルシランを共重合して得られるアクリル系ポリマーとコロイダルシリカとを含有し、さらに該コロイダルシリカが鎖状構造を有することを特徴とする感熱記録体。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-335594
受付番号	50301594727
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成15年 9月29日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成15年 9月26日



特願 2003-335594

出願人履歴情報

識別番号

[000183484]

1. 変更年月日

1993年 4月 7日

[変更理由]

名称変更

住所

東京都北区王子1丁目4番1号

氏名

日本製紙株式会社